

# 润湿性可控的智能表面

秦飞

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 本篇综述从润湿性的基本概念出发, 介绍了液滴在固体表面超疏水的三种状态, 揭示了实现润湿性可控的原理。根据固体表面的外部刺激响应, 阐述了六种类型的智能表面: 光响应智能表面, pH 响应智能表面, 电响应智能表面, 热响应智能表面, CO<sub>2</sub> 响应智能表面, 双重响应智能表面; 并对智能表面的发展现状进行了总结以及未来发展方向的展望。

**关键词:** 智能表面; 润湿性可控; 刺激响应; 总结

## Smart surface with controllable wettability

Qin Fei

(School of Chemical & Materials Engineering, Jiangnan University, 214122 Wuxi, Jiangsu)

**Abstract:** In this paper, from the point of the fundamental concept of the wettability, the three states of superhydrophobic surfaces are introduced, and we reveal the principle that can explain how to control the wettability of the solid surface. According to the outside stimuli, we have elucidated six types of smart surface: photoresponsive surface, pH-responsive surface, electricity-responsive surface, thermoresponsive surface, CO<sub>2</sub>-responsive surface and dual-responsive surfaces. At last, we have concluded the advances of the smart surfaces and the prospect of smart surface with controllable wettability is also discussed.

**Keyword:** smart surface; the controllable wettability; stimuli-responsive; review

液体对固体的润湿是自然界中常见的界面现象, 润湿性是固体表面的重要特性之一。以自然界中一些平常的生物体表面举例, 如具有自清洁效应的荷叶表面, 超疏水的水稻叶表面, 在水面自由爬行的水龟腿部表面等等, 这些生物体表面都是超疏水性表面的典型例子<sup>[1]</sup>。因此, 受到大自然的启发, 在近几年中, 材料科学界掀起了一股向大自然学习的热潮, 即开始研制仿生超疏水表面材料。在此基础上, 科研学者们又探讨了润湿性可控智能表面的可行性。

所谓的智能表面材料是指具有感知环境(包括内环境和外环境)刺激后, 能够采取一定的措施进行适度响应的表面材料。具体来说智能表面材料需要具备以下内涵:

(1) 具有感知功能, 能够检测并且可以识别外界

(或者内部)的刺激强度, 如电、光、热、应力、应变、化学、环境等;

(2) 当外部刺激消除后, 通过一定反刺激手段能够恢复到原始状态。

润湿性可控智能表面可以通过外界刺激来智能地改变其表面的润湿性。

这种润湿性可控的理论基础是: 在外界刺激下, 表面的活性分子在化学组成、化学构型以及极性 etc 性质上会发生变化。从化学能的角度来看, 一般而言, 低表面自由能的表面是疏水的, 我们通过调控外部刺激降低表面自由能, 从而达到润湿性可控的目的。然而, 这种亲水-疏水的变化是非常有限的, 常常不能满足实际应用的需要, 所以需要将这种变化进一步放大。根据相关理论研究, 粗糙度可以增强放大

固体表面的润湿性<sup>[2]</sup>。因此，将刺激响应性材料与表面粗糙度相结合，可以增强润湿性的响应性变化，从而达到“超”状态，实现超亲水与超疏水之间润湿性智能转变<sup>[3]</sup>。根据经典 Young 氏方程，通常定义水滴的接触角小于 90°的固体表面为亲水表面，而接触角大于 90°的为疏水表面<sup>[4]</sup>。但是这一经典定义并不能解释所有现象，例如，水滴在聚乙烯醇的表面接触角达到 72°，根据这个定义这个表面应该划分为亲水表面，然而，仅仅增加了一定粗糙度之后聚乙烯醇纳米纤维膜表面其水滴接触角达到了 171°，这样又证明了聚乙烯醇表面是疏水表面<sup>[5]</sup>。所以，人们对亲疏水界面的定义有了质疑。Vogler<sup>[6]</sup>等人定量研究了不同接触表面上水的结构和反应，发现水在固体表面存在着两种不同的结构和反应。根据此，他们重新定义了固体表面亲疏水的界限，接触角大于 65°的是疏水界面，接触角小于 65°的是亲水表面。这样便可以解释一些经典定义所不能解释的特殊润湿现象。根据相关理论，对于一个固体表面，水滴在其上面的接触角大于 150°时，将其定义为超疏水表面<sup>[7]</sup>；相应的，当水滴接触角小于 5°时，此表面定义为超亲水表面<sup>[8]</sup>。

为了实现智能材料表面的润湿性可控，就必须设计出能够对外部刺激形成响应的表面物质。因此，根据各种外部刺激而设计出的材料表面层出不穷，其中主要以下六种类智能表面：光响应智能表面，pH 响应智能表面，电响应智能表面，热响应智能表面，CO<sub>2</sub> 响应智能表面，多重响应智能表面。同时这些设计出的智能表面材料在防雾自洁<sup>[9; 10]</sup>，药物传递<sup>[11]</sup>，微流体控制<sup>[12]</sup>，油/水分离<sup>[13; 14]</sup>等应用领域有着前景巨大的潜力。本篇综述主要可分为三个部分：润湿性基本概念，各种类型智能表面，以及总结和前景展望。

## 1. 润湿性基本概念

### 1.1 接触角和滚动角

当液体和固体接触时，液体会沿着固体表面向外扩展，同时系统中原有的固气界面和液气界面逐渐被新的固液界面所取代，这一过程叫做润湿。液体对固体表面的润湿程度叫做润湿性。如上文所述，固体表面润湿性主要取决于固体表面粗糙度和固体表面自由能，表面润湿性的大小用液体与固体表面的接触角（CA）和滚动角（SA）来衡量。

在平衡状态下，在固体、液体和气体三相交界处分别做固体和液体表面的切线，两条切线在液体内部所形成的夹角称为接触角 $\theta$ ，如图 1 所示。对于在倾斜的固体表面上运动的液滴而言，在运动方向

前后野地的动态接触角存在着差异，前面的动态接触角最大，称之为前进接触角 $\theta_{adv}$ ，后面的动态接触角最小，称之为后退接触角 $\theta_{rec}$ ，液滴在表面缓慢倾斜时重力作用下开始移动式的临界倾斜角称之为滚动角 $\alpha$ ，如图 2 所示。固体表面静态接触角的大小结余前进接触角和后退接触角之间，前进接触角和后退接触角的差值称之为动态接触角滞后。固体表面的动态接触角滞后与滚动角之间的数量关系可以用下面的方程来描述，即 Furmidge 在 1962 年提出的理论公式<sup>[15]</sup>：

$$(mg \sin \alpha)/w = \gamma_{lv}(\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \quad (1.1)$$

式中， $m$ 代表液滴的质量， $g$ 是重力加速度， $w$ 指固液接触角在垂直滚动方向上的宽度， $\theta_{adv}$ 代表前进接触角， $\theta_{rec}$ 为后退接触角， $\gamma_{lv}$ 指的是液滴在液气接触面的自由能。由方程我们可以看出，接触角滞后越小时，液体越容易从表面滚落，即 $\alpha$ 就越小。同时，我们还可以发现当接触角滞后的值相同时，它们的滚动角也有可能不同，这就取决于 $m/w$ 的值。因此，在评估不同表面疏水性时，我们可以通过直接比较滚动角的方式来评估表面动态疏水性。

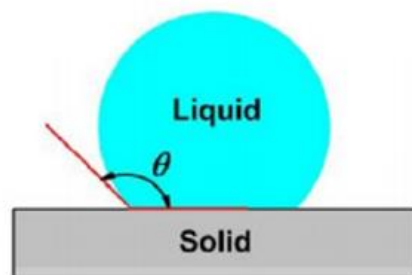


图 1 静态接触角

Fig.1 Static contact angle

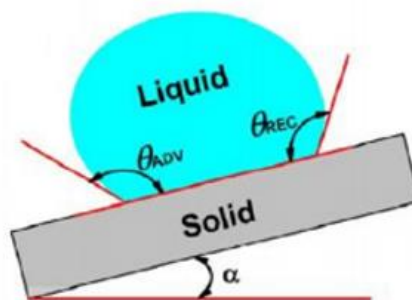


图 2 滑动角

Fig.2 The sliding angle

### 1.2 Young 氏方程

润湿现象反映了固体、液体和气体三相界面的相互作用，这种相互作用依赖于固-液、固-气和液-气三个界面张力之间的平衡关系。托马斯 杨通过接触角研究表面润湿性能，他提出了著名的 Young 氏方程<sup>[16]</sup>：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.2)$$

上式中 $\gamma_{SV}$ 指的是固体表面在饱和蒸汽下的饱和和蒸汽下的表面张力,  $\gamma_{SL}$ 指的是固-液界面的界面张力大小,  $\gamma_{LV}$ 指的是液体在其自身饱和蒸汽下的表面张力。此方程式是通过热力学方程式推导出的理想固体表面(光滑, 化学成分均匀)静态接触角 $\theta$ 与表面张力之间的函数对应关系。

由于 Young 氏方程只是适用于理想的光滑固体表面, 而在现实之中这种表面完全不存在, 但我们可以从 Young 氏方程中得到一些定性的指导性意义。通过 Young 氏方程可知, 我们可以改变固体表面的化学组成而降低固体表面自由能, 从而获得较大的静态接触角, 最终提高固体表面的疏水性。但是, 就目前文献所报道的, 我们可以得到的最低固体表面自由能为  $6.7\text{mJ/m}^2$  (通过  $-\text{CF}_3$  基团在光滑玻璃表面呈六角形紧密排列), 水滴在此表面的接触角约为  $119^\circ$  [17]。通常情况下, 人们把水滴与表面的静态接触角 $\theta < 5^\circ$ 时, 将此表面称为超亲水表面; 当 $\theta > 150^\circ$ 时, 将表面称为超疏水表面。因此, 要研究超疏水表面就必须研究表面粗糙度对疏水现象的机理影响。

### 1.3 Wenzel 模型

实际环境中, 从微观角度来看固体表面都具有一定的粗糙度, 所以托马斯·杨提出的 Young 氏方程在实际条件下并不适用。受益于此, 文策尔考察了实际固体表面的粗糙度对疏水性的影响。文策尔认为当水滴静置在粗糙固体表面时, 水滴能够完全进入到表面粗糙结构中, 此时固液的实际接触面积要比理想平面要大, 如图 3 所示。

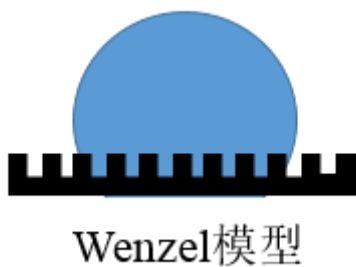


图 3 Wenzel 模型

Fig.3 Wenzel's state

于是, 文策尔在 1936 年提出了修正的方程式<sup>[18]</sup>:

$$\cos \theta' = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} = r \cos \theta \quad (1.3)$$

上式中  $r$  定义为表面粗糙因子, 是一个无量纲的常数,  $r$  指的是实际接触面积与投影表观面积之比 ( $r \geq 1$ ),  $\theta'$  代表粗糙表面的实际接触角,  $\theta$  为表观接触角。从方程式 (1.3) 可知, 若 $\theta < 90^\circ$ 时,

随着表面粗糙因子的增大(意味着表面更加粗糙)而 $\theta'$ 降低, 变得更加亲水; 若 $\theta > 90^\circ$ 时, 随着表面粗糙因子的增大而 $\theta'$ 增大, 变得更加疏水。所以 Wenzel 公式说明了可以改变表面粗糙因子来调控表观接触角的大小。

### 1.4 Cassie-Baxter 模型

文策尔在托马斯·杨的理论基础上, 提出了粗糙度可以改变表观接触角的理念。然而, 在更多的实际情况中, 必须要考虑的是实际表面上不止一种化学环境基底, 所以这时候 Wenzel 方程式同样是不适用的。Cassie 和 Baxter 于 1944 年对 Wenzel 模型进行了改进, 他们提出了复合界面的概念, 即 Cassie-Baxter 模型<sup>[19]</sup>, 如图 4 所示。在这个模型中, 他们认为水滴静置在固体表面时, 水并不能完全进入粗糙结构中, 而是在表面凹处形成一种气垫托住水滴, 这样的结果便是水滴与固体表面接触时, 存在着固-气, 固-液, 气-液三种界面, 他们将这种水滴静置在固体表面形成的界面定义为复合界面。

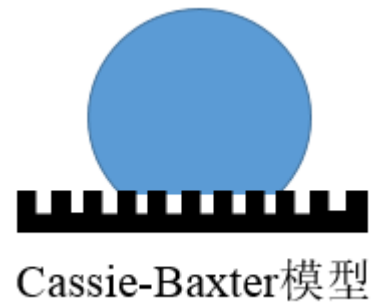


图 4 Cassie-Baxter 模型

Fig.4 Cassie-Baxter's state

在 1944 年, Cassie 和 Baxter 提出了公式:

$$\cos \theta_C = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.4)$$

上式中 $\theta_C$ 指的是 Cassie 接触角,  $f_1$ 和 $f_2$ 分别指的是固-液, 气-液界面占复合界面的比例,  $f_1 + f_2 = 1$ 。相对于 Wenzel 公式而言, Cassie-Baxter 模型更加接近于现实的固体与液体的接触情况。

### 1.5 Wenzel-Cassie 润湿模型过渡状态

Johnson 和 Dettre<sup>[20]</sup>通过模拟固体表面, 进一步总结了 Wenzel 模型和 Cassie 模型, 他们发现固体表面的粗糙因子存在一个临界值, 超过该临界值时, 固体表面的润湿性会发生转变, 从适用于 Wenzel 模型变为适用于 Cassie 模型。这可以说是一种亚稳态的状态, 若这种亚稳态状态形成规模效应, 也就是说从 Cassie 状态向 Wenzel 状态转需要很高的能量位垒, 能垒越高, Cassie 状态越稳定, 就可以实现固体表面的疏液性, 甚至是良好的超疏液



性。 通俗易懂而言，Wenzel 模型在直观上看，液滴在其模型表面具有一定的粘附性，其滚动角较大；然而 Cassie 模型在直观上看，液滴在其模型表面易滚动，这种模型表面显示一定的光滑性。然而大多数的情况下，液滴在固体表面都是处于这两种模型状态之间，我们称之为 Wenzel-Cassie 润湿模型过渡状态,如图 5 所示。



图 5 Wenzel-Cassie 润湿模型过渡状态

Fig.5 the transitional superhydrophobic state between Wenzel’s and Cassie’s states

## 2.各种类型的智能表面

### 2.1 光响应智能表面

光响应智能表面是目前研究中比较多见的表面润湿性可控智能表面，其调控方法简单方便，易操作。一般这种智能表面使用具有光致敏感特性的有机或无机材料，在不同频率光的刺激下发生相应的化学变化，从而引起表面自由能变化。关于光响应智能表面的响应物质有两种，一种是有机材料类，最常见的有偶氮、螺旋吡喃衍生物，另一种是无机材料类，如 TiO<sub>2</sub>、ZnO、等无机化合物。东华大学 Jianbao Huang<sup>[21]</sup>等人合成了含有偶氮基团的化合物，其结构式如图 6(a)所示，其利用尾端大分子结构依靠氢键以及范德华力牢牢附着在棉布上，使得棉布具有了超强的双疏性质，并且疏水性与疏油性的大小可以通过 UV 光或可见光照射来实现调控,其调控润湿性效果图如图 6(b)所示。

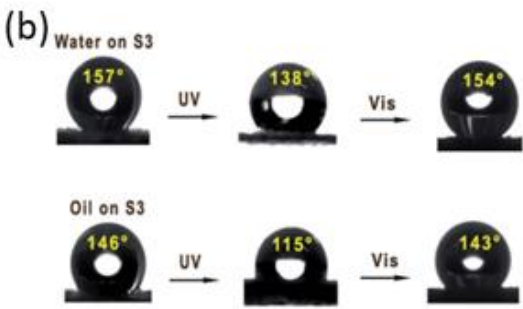
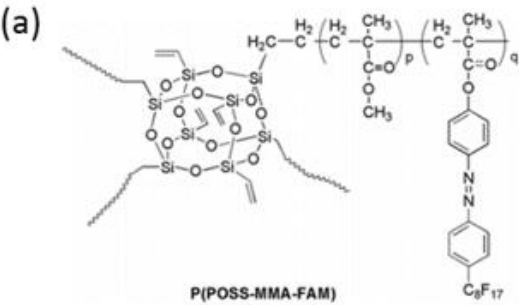


图 6 (a)偶氮基团响应分子示意图；(b)水、油滴接触表面的润湿性变化

Fig.6 (a)Molecules with azo groups (b)water and oil CA photograph of surface

还有一种对光波长敏感的螺旋吡喃衍生物可用来作为光响应智能表面的活性分子，其光响应机理如图 7 所示。上海交通大学 Yinning Zhou<sup>[22]</sup>等人利用这种结构成功在玻璃表面以及硅片表面实现了润湿性可控，同时证明了过程可循环利用。

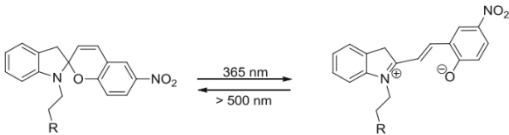


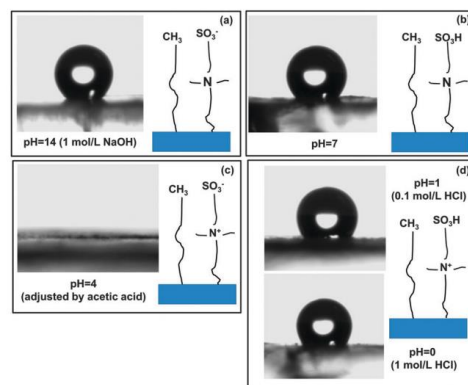
图 7 光响应机理图

Fig.7 Photoresponsive mechanism of derivatives of spiral pyran

早在 1997 年<sup>[23]</sup>日本藤岛等人发现可以利用紫外光照射使得 TiO<sub>2</sub> 表面变得双亲性（既亲水也亲油），在暗光条件下存放长时间后表面疏水性又得以重现。他们解释这一奇特现象，是因为 TiO<sub>2</sub> 表面存在的亲水亲油性区域二元协同作用产生的结果。通过 UV 照射，TiO<sub>2</sub> 表面原来疏水的局部 Ti<sup>4+</sup> 相应地转变成 Ti<sup>3+</sup>，并因此表现亲水特性。紧接着，藤岛等人利用 TiO<sub>2</sub> 的这个特性制作了一种具有抗雾和抗辐射的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜。另外，Jiale Yong<sup>[24]</sup>等人首次报道了 TiO<sub>2</sub> 薄膜在空气中疏水性以及在水下疏油性的调控，并指出了该产品在生物以及医疗领域有着潜在的应用。

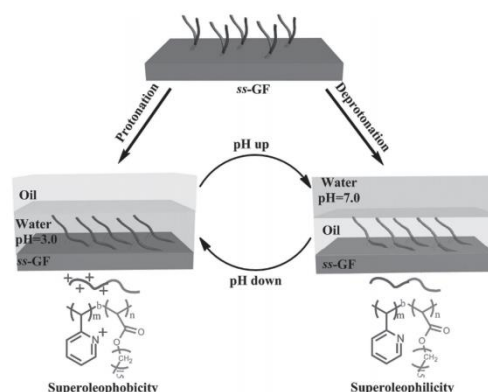
除了 TiO<sub>2</sub> 之外，ZnO 也有此种特性。浙江农林大学金春德教授首次实现了将 ZnO 薄膜置于竹子表面并实现 Zn/竹子表面光响应的超疏水超亲水

面, 主要机理是带有的-COOH 基团的质子化效应对环境 pH 值刺激做出响应。但是, 这种响应只是随着 pH 值的增大而亲水性增强, 仅仅是单梯度的润湿性改变。北京化工大学吕永琴<sup>[27]</sup>教授课题组首次利用巯基与双键之间的“thiol-ene” click 反应将烷基和含有胺基的磺酸化合物修饰到多空聚合物集成电路板, 使得电板表面能够在 0-14 pH 范围中形成响应。



**Fig.10 Images of various pH droplets on the surface of a porous polymer monolithic layer**

如图 10 所示, 当 pH 在 14-7 的范围时, 电板表面表现出超疏水性; 当 pH 值继续减小至 4 时, 电板表面呈现出亲水性, 这是因为胺基在此时转换成铵盐, 而且磺酸基的电离常数比较大, 不易生成磺酸基团, 所以呈现出类似甜菜碱基团的亲水性, 这样便抵消了旁边长链烷基的疏水效应; 当 pH 继续减小至 0 时, 这时的环境 pH 值已然达到磺酸基的电离常数, 形成磺酸基, 表现疏水性。



**Fig.11 Schematic illustration of switchable wettability of the as-fabricated ss-GF**

苏州大学路健美<sup>[28]</sup>教授课题组利用乙二胺作为还原剂和交联剂还原了氧化石墨烯制备了多孔石墨

**Fig.9 Mechanism Schematic of UV-induced hydroxylat ion of ZnO surface areas**

**pH 响应智能表面**的响应机理是利用材料表面基团的质子化及去质子化过程来实现表面润湿性调控<sup>[26]</sup>。

张希课题组<sup>[4]</sup>利用电沉积法制备出了微纳米结构的金表面, 经过  $\text{HS}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  和  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  混合溶液处理后, 得到了对 pH 响应的智能表

烯泡沫,接着在这种多孔石墨烯泡沫表面修饰上 P2 VP-b-PHA 共聚物(2-乙烯基吡啶接枝聚羟基脂肪酸酯的嵌段共聚物),而制备成一种表面能够对 pH 响应而超亲油超疏油润湿性转换的材料。这种材料在 Ph=7 时,能够有效吸收水中的油性物质;在 pH=3 时,又能够释放油性物质(作用机理如图 11 所示)。并且这种循环过程可以达到 10 次以上。此外,这种材料还具备一个独特优点,其吸收率特别高,可以吸收将近 200 倍自身重量的油性物质。

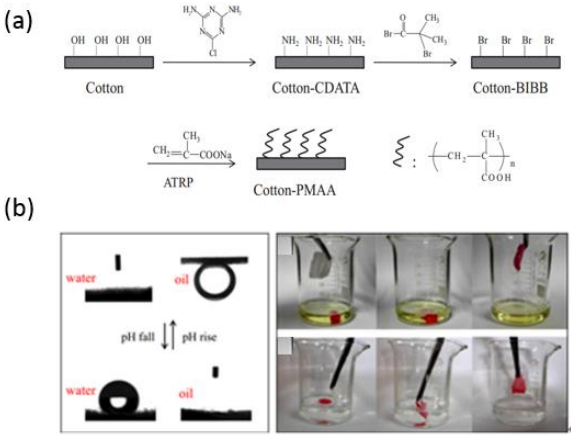


图 12 (a)棉布-PMAA 的合成示意图(b)水滴空气相接触角及油滴水相接触角和水中除油, 油中除水图片

Fig12.(a) Schematic illustration of the synthesis of cotton-PMAA fabrics (b) Images of water or oil droplets sitting on the surface in air and oil droplet contacting the under surface of cotton-PMAA fabric in water and the water(oil) removing from oil(water)

浙江理工大学王际平<sup>[29]</sup>教授报道了在棉纺布表面接枝聚合物而实现棉纺布表面润湿性对 pH 响应的材料。其制作工艺如图 12(a)所示。通过高 pH 溶液处理过后,棉纺布表面表现出超亲水性(空气环境)和超疏油性(水环境)。这是因为棉布涂层上 PMAA 长链的膨胀扩展以及在高 pH 溶液处理后-COO<sup>-</sup>对油性物质的排斥。当用低 pH 溶液处理过后,棉纺布表现出超疏水性(空气环境)和超亲油性(水环境)。因此,将此棉纺布材料运用到实际中时,其表现出很好的油水分离效果。如图 12(b)所示。

韩国釜山国立大学 Chang-Sik Ha 教授<sup>[30]</sup>团队采用一锅煮法水解聚甲基氢硅氧烷(PMHS),真空干燥后得到了超疏水的微纳介孔粉末。水解后的微纳聚甲基氢硅氧烷粉末在强碱强酸下依旧稳定,环境温度在 500℃ 以下依旧保持超疏水性。这种材料在 pH=12 的条件下能够呈现对有机染料强大的吸收能力。上海交通大学罗正鸿<sup>[31]</sup>团队利用静电纺

丝技术在不锈钢网格上附载嵌段聚合物 (P4VP-b-PMAA),制造出对 pH 响应的超亲疏水转换的过滤网格。因其制作方法成本低,所以为工业化生产油水分离膜提供了一种可能方向。

2.3 电响应智能表面

电响应智能表面一般原理是有两种,一种是通过外加电场的静电作用使得表面分子结构发生变化,改变材料的表面自由能。还有一种是通过电化学掺杂(氧化)和去掺杂(还原)使材料在氧化态和还原态之间转变,改变材料的表面自由能从而实现表面润湿性的可逆变化<sup>[32]</sup>。

Lahann<sup>[33]</sup>等人报道了能在电场作用下改变亲疏水性能的表面。他们利用单分子层自组装的方法,通过巯基在金表面接枝一层含巯基物质的单分子层,然后水解酯基产生羧基负离子,在外加电场的作用下-COO<sup>-</sup>可以牵动分子链呈直立或匍匐状态,从而改变表面自由能,达到亲疏水性转换的目的。当电场方向向上时,分子链在末端负电基团的拉伸作用下伸展,亲水的羧基处于表面最外层,因而表现出亲水性;而当电场方向向下时,负电基团在电场作用下埋于单分子层内,亲油性的碳氢链暴露于最外层,因而表现出疏水性。

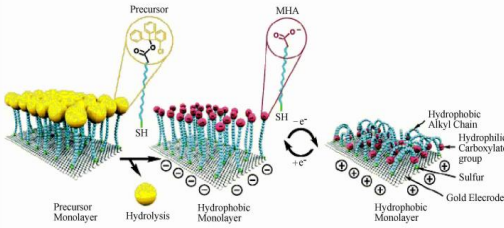
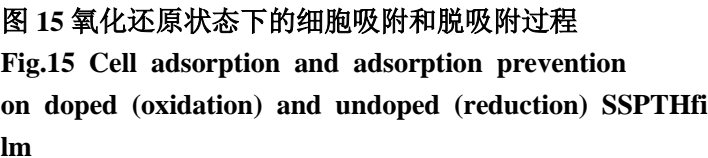


图 13 电场作用下表面单分子层的伸展与收缩  
Fig.13 Idealized representation of the transition between straight ( hydrophilic ) and bent ( hydrophobic ) molecular conformations

Paula M. Mendes 等人<sup>[34]</sup>利用了单分子膜的优点,相比于那些聚合物膜,单分子膜可以精准分配和迅速改变膜表面的性质,并且可以实时监控生物细胞与膜之间的互动。他们首次报道了利用电压来控制表面润湿性,这样可以调控对细菌细胞的粘附和排斥。如图 14 所示。同样,上海交通大学路庆华教授<sup>[35]</sup>利用电压对聚噻吩进行氧化还原实现聚噻吩的掺杂及去掺杂,当聚噻吩膜是去掺杂状态时,对 Hela 细胞粘附和排斥。如图 15 所示,这种方法可以用来将聚噻吩膜发展成为一种生物材料表面。



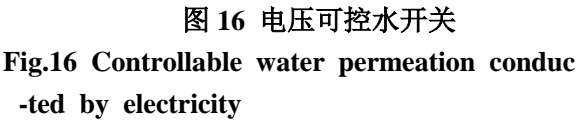


华南理工大学毛川滨教授<sup>[36]</sup>课题组介绍了一种简单方法以控制蛋白质吸附到生物材料上,例如骨植入物。他们将牛磺胆酸(TCA)掺杂到聚吡咯阵列的一维纳米结构植入物中,并发现掺杂 TCA 的被植体表面表现出可逆的润湿性。可在超疏水状态(152°)和亲水状态(55°)之间相互切换,所对应的切换电位分别为+0.50V 和-0.80V,并且这种切换表现出了较强寿命,可循环利用 500 次以上。这种润湿性可切换表面的切换机理是,掺杂的 TCA 在被植物表面根据电场大小而润湿性发生变化,这便导致了被植表面可对蛋白质形成吸收。这一报道为控制人体植入物(生物材料)的生物活动提供了一个可行方法。

Marta Mas-Torrent<sup>[37]</sup>等人合成了含有 S-S 键的长链分子, 利用单分子层自组装技术(self-assembly monolayers)在金表面上修饰了一层可对电压响应的分子层。其响应机理为利用合成的长链分子在不同电压下形成中间氧化态产物的化学能不同, 从而达到润湿性可控。并且经过实验研究他们发现, 自组装的单分子层自由能的高低跟分子的排列密度相关。他们发现同样的分子单分子膜在真空室温环境中放置 24h 之后, 其润湿性会与未经放置的分子膜表现不同, 前者会表现出更好的疏水性。

清华大学冯琳教授团队<sup>[38]</sup>利用十二烷基三甲氧基硅烷修饰铜网，并通过连接电场使得铜网亲疏水

状态切换, 可将其利用成电控的阀门开关。如图 1-6 所示。



## 2.4 热响应智能表面

热响应智能表面是把具有低临界相变温度(LCST)的聚合物接枝在底物表面,形成高分子刷。当温度低于 LCST 时分子链呈舒展状态,表现为亲水性;而当温度高于 LCST 时,它们呈收缩状态,表现为疏水性,且该变化可逆。

江雷团队<sup>[39]</sup>利用聚异丙基乙烯酰胺(PNIPAAm)改性了粗糙的硅基底表面,从而实现了表面润湿性从超亲水(0°, 25℃)到超疏水(149.3°, 40℃)的可逆转变。新加坡科技设计大学 V. Anand Ganesh<sup>[40]</sup>通过经典纺丝技术,以 PNIPAAm 和纤维素醋酸酯(CA)作为原料纺出润湿性随温度变化可控的材料表面,并且发现纺布表面的润湿性大小与纺布材料中 PNIPAAm 与 CA 比例相关。

香港理工大学 John H. Xin<sup>[41]</sup>团队通过表面引发原子转移自由基聚合(SIATRP)技术在可再生纤维素表面制备了 PNIPAAm 薄膜,研究了油相-水相-固相三相处的润湿性,证明此法制备的材料薄膜有着很好的油水分离效果,将来有望应用在污水处理及原油提纯的相关工业领域。

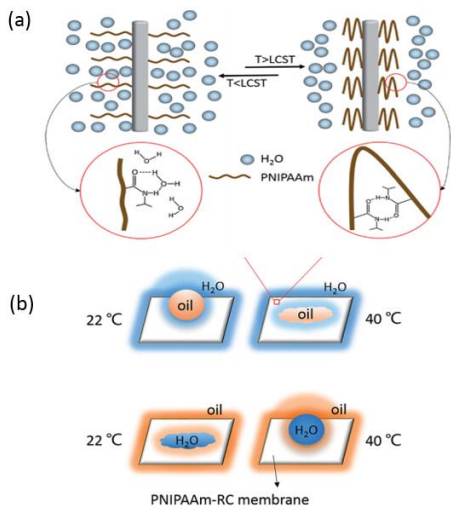


图 17 (a)纳米纤维膜在 LCST 上下的可逆结构变化(b)温度响应的 PNIPAAm-RC 纤维膜响应示意图

Fig.17 (a)Reversible molecule structure of PNIPAAm-RC nanofibrous membrane (b)The temperature-responsive super-lyophobic/super-lyophilic property a water–oil–solid interface of the prepared PNIPAAm-RC nanofiber membrane.

江雷团队<sup>[42]</sup>同样利用 SIATRP 技术，在硅片表面以十六氟癸基三甲基硅烷(HFMS)和 3-氨丙基三甲氧硅烷(ATMS)作为水环境下的亲油物，聚异丙基乙烯酰胺(PNIPAAm)作为热响应基团修饰上了一层薄膜，在水中此膜的油润湿性可根据环境温度进行相对响应。如图 18 所示。

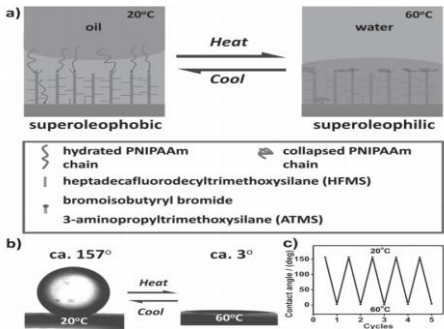


图 18 水下温控超疏水-超亲水切换表面  
Fig.18 Underwater temperature-responsive switch between superoleophobicity and superoleophilicity.

Raleigh L. Davis 等人<sup>[43]</sup>利用 Pt 催化剂合成了聚环氧乙烷(PEO)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)的嵌段聚合物。这种聚合物涂层与一般的热响应机理不同，即并没有在临界相变温度上下表现不同的润湿性，而是在其定义的有序无序转变温度下( $T_{ODT}$ )，实现了润湿性的转变。如图 19 所示。

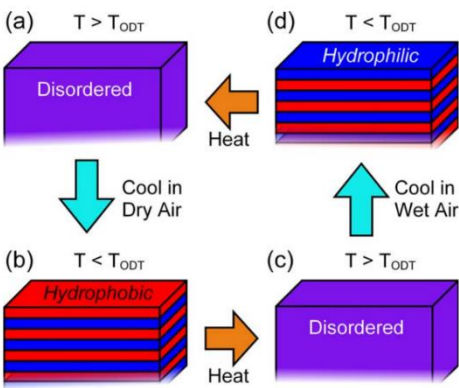


图 19 自组装嵌段聚合物温控润湿性的示意图  
Fig.19 Schematic illustrating the concept of thermally switchable coatings enabled by block copolymer self-assembly

东北林业大学王成玉<sup>[44]</sup>团队介绍了一种简单的在木头表面制取聚合物膜的新方法，先利用木头浸入  $\text{SiO}_2$

颗粒胶体中， $\text{SiO}_2$  颗粒会自然物理吸附至木头表面；然后再在表面涂上聚己内酯聚合物，这样便可获的热响应智能表面。

2.5  $\text{CO}_2$  响应智能表面

$\text{CO}_2$  作为大自然中一种常见气体，是生物细胞新陈代谢和基本生理活动的副产物。可以这么说，生态系统中的种种生理活动其实就是通过  $\text{CO}_2$  响应的途径来进行的。因此，研究  $\text{CO}_2$  响应智能表面对人类仿生制造人造生物材料具有极好的指导意义。目前，研究人员发现  $\text{CO}_2$  可以和含胺基或含脒基的化合物发生可逆化学反应，在不积累副产物的条件下，通过加热或者通入其它惰性气体( 氩气 、 氮气) 又可以使体系回到初始态，这为制备  $\text{CO}_2$  智能响应材料提供了思路和方法<sup>[45: 46]</sup>。

山东大学王家海研究员<sup>[47]</sup>利用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)构筑了仿生离子通道，运用 SIRTAP 技术在离子通道 PET 两端以 2-溴丙酰溴作为引发剂，甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、N,N,N',N'',N'-五甲基二亚乙基三胺作为反应剂制备了可对  $\text{CO}_2$  响应的聚合物。如图 20 所示。当向离子通道所在溶液中通入  $\text{CO}_2$  时，通道两端聚合物上胺基基团被质子化，具有亲水性，通道呈现“开”状态；当向溶液中通入  $\text{N}_2$  时，该通道呈现“关”状态。

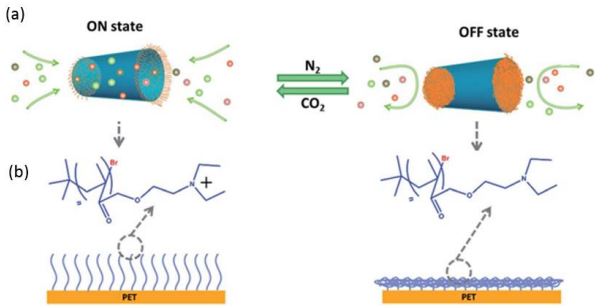


图 20 (a) 圆柱通道“开”与“关”的动画示意图(b)PET 表面的质子化/去质子化的结构

Fig.20 (a)Cartoon illustration of the “on” status and “off” status of a cylindrical channel (b) The charged status due to the protonation of the polymer film and the collapsed status due to the deprotonation of the polymer film.

新加坡南洋理工大学 Wang Xin 等人<sup>[48]</sup>设计合成了一种一端带巯基，一端带脒基的功能小分子 NADPA，将其修饰到金表面。由于脒基的存在，在交替通入  $\text{CO}_2$  / $\text{N}_2$  气前后，金表面的润湿性表现出明显转变。进一步的研究表明，在通入  $\text{CO}_2$  气体前后，脒基基团修饰的金表面对亲水性/疏水性分子进行选择吸附，制备了油胺包覆的金纳米颗粒与柠檬酸包覆的金纳米颗粒。这两种金纳米颗粒具有相反的表面润湿性( 即疏水的油胺与亲水的柠檬酸) 及不同的表面电荷 ( 即不带电荷的



油胺与带负电荷的柠檬酸)。在不通入 CO<sub>2</sub> 气体的条件下,脒基未经质子化,其修饰的金表面可以大量吸附油胺包覆的金纳米颗粒,少量吸附柠檬酸包覆的金纳米颗粒。将脒基修饰的金表面置于 10 mmol /L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中,由于金表面脒基团质子化,吸附的油胺包覆金纳米颗粒明显减少,但可以吸附大量柠檬酸包覆的金纳米颗粒。如图 21 所示。该表面在通入 N<sub>2</sub>后可实现结构和性质的恢复。

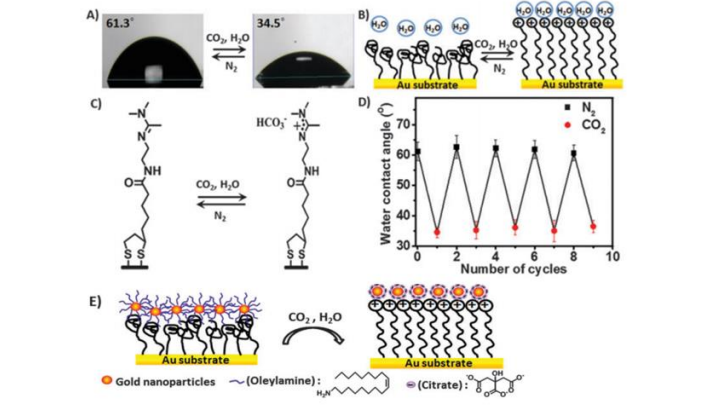


图 21 CO<sub>2</sub> 响应的 NADPA 单分子响应膜(A)液滴接触角照片 (B)分子膜表面亲水示意图 (C)膜分子结构变化示意图 (D)膜的循环使用 (E)在 CO<sub>2</sub> 刺激响应下膜选择性吸附油胺和柠檬酸包裹的金纳米粒子

Fig.21 CO<sub>2</sub>-responsive switching of the NADPA SAM: (A) a photographic image of the static contact angle of the water drop on SAM;(B)a schematic diagram of hydrophilic SAM surface stimuli-induced transition of surface wettability;(C) changes of chemical structure of amidine; (D)reversible switching of water contact angles(E)Schematic illustration of selective adsorption of oleylamine- and citrate-capped Au NPs on the NADPA surface in response to dCO<sub>2</sub> stimuli.

清华大学袁金颖<sup>[49]</sup>教授利用静电纺丝技术制备了一种对 CO<sub>2</sub> 响应的微纳分层结构的聚合物薄膜。利用 CO<sub>2</sub> 的通入与否来控制薄膜的亲疏水性,这样便形成了 CO<sub>2</sub> 开关的油水分离膜。如图 22 所示。

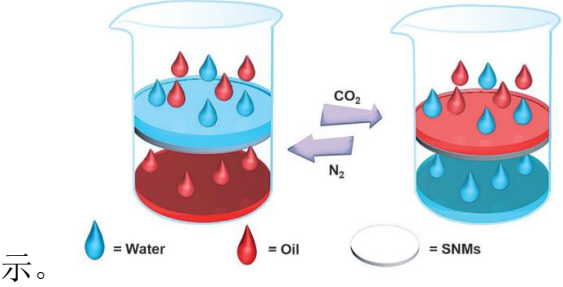


图 22.CO<sub>2</sub> 响应开关的油水分离展示图

Fig.22 Representation of the CO<sub>2</sub> switchable oil/water on-off switch

2.6 多重响应智能表面

以上介绍了几种刺激响应性的润湿性可切换的智能表面,可以看到粗糙表面上的响应分子能够是表面成功实现疏水到亲水的可逆转换。但是这些响应性表面只能对于单一的外场刺激做出响应,在很多领域单响应润湿性表面的应用性受到了限制。举个例子,假如将智能表面运用在药物载体领域,药物必须在某一限制温度和 pH 值下才能释放,这样智能表面必须满足多重响应。

江雷研究组<sup>[2]</sup>将温度响应分子(PNIPAAm)和 pH 响应性分子聚丙烯酸(PAAc)的单体进行聚合,得到双响应性的共聚物(分子示意图如图所示),将这种聚合物接枝到粗糙硅表面,可以实现温度与 pH 双响应的超疏水/超亲水智能表面。同时,他们还通过将聚苯胺(PANI)涂覆在聚丙烯腈(PAN)纳米纤维表面,并用全氟辛基磺酸(PFOS,C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H)处理该复合表面,制备出具有 pH 值和溶液还原性双重刺激响应的可逆超疏水/超亲水表面。<sup>[50]</sup>引入全氟辛基磺酸的原因是,全氟辛基磺酸含有极性的-SO<sub>3</sub>H 和全氟的碳链,其在作为掺杂物的同时也使得体系产生了疏水性。清华大学冯琳<sup>[51]</sup>利用聚(二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯聚合物(PDMAEMA)水凝胶修饰到不锈钢网上,得到了对温度和 pH 双重响应的油水分离网,并表现出很好的实用价值,丰富了油水分离膜的刺激响应种类,是油水分离膜显得更加智能。如图 23 所示,当环境温度 T<55℃(油水混合物 pH=7)或者是 pH<13(环境温度 T=25℃),此法制造的网格能够让油通过阻隔水;当环境温度 T>55℃或者是油水混合物 pH>13 时,此法制造的网格能够让水通过阻隔油。

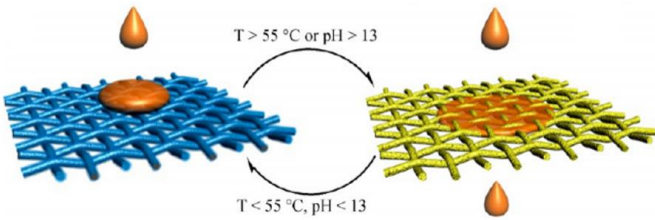


图 23 双重刺激下的油水分离示意图  
Fig.23 Schematic illustration of the preparation of PDMAEMA hydrogel coated mesh and the opposite wettability of the mesh when contacted with oil.

### 3.总结和前景展望

综上所述, 润湿性可控的智能表面一直以来都受到研究者的广泛关注。从最初的简单模拟自然界生物表面到之后的利用化学环境的变化来“智”造表面, 润湿性可控表面朝着越来越智能的方向发展。但是, 智能表面在发展的同时已受到诸多限制, 就目前而言, 润湿性可控的智能表面其制作成本太高, 并且机械耐磨性较差; 更为重要的是其循环使

用寿命短, 远远达不到工业化生产产品的基本需求; 还有一点就是, 现在的研究还仅仅停留在单刺激或是双重刺激响应, 离在复杂环境下多重刺激响应的目标相差甚远。因此, 未来润湿性可控智能表面的发展将是向着能够突破这些限制的方向发展, 相信在不久的将来越来越成熟的制作工艺会出现, 智能表面的寿命变长, 机械耐磨性提高, 制造成本降低, 并且能够应用于多领域的复杂环境中。

### 参考文献:

- [1] 冯琳, 江雷. 仿生智能纳米界面材料[M].北京:化学工业出版社, 2007: 51-68.
- [2] Xia F, Feng L, Wang S, et al. Dual - Responsive Surfaces That Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(4): 432-436.
- [3] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super - hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [4] Yu X, Wang Z, Jiang Y, et al. Reversible pH - Responsive Surface: From Superhydrophobicity to Superhydrophilicity[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(10): 1289-1293.
- [5] Feng L, Song Y, Zhai J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer [J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 115(7): 824-826.
- [6] Vogler E A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces[J]. *Advances in colloid and interface science*, 1998, 74(1): 69-117.
- [7] Cheng Y T, Rodak D, Wong C, et al. Effects of micro-and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(5): 1359.
- [8] Tadanaga K, Kitamuro K, Matsuda A, et al. Formation of superhydrophobic alumina coating films with high transparency on polymer substrates by the sol-gel method[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2003, 26(1-3): 705-708.
- [9] Wang H, Guo Z. Design of underwater superoleophobic TiO<sub>2</sub> coatings with additional photo-induced self-cleaning properties by one-step route bio-inspired from fish scales[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(18): 183703.
- [10] Nishimoto S, Bhushan B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(3): 671-690.
- [11] Chen L, Liu M, Bai H, et al. Antiplatelet and thermally responsive poly (N-isopropylacrylamide) surface with nanoscale topography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10467-10472.
- [12] Xie G, Xiao K, Zhang Z, et al. A Bioinspired Switchable and Tunable Carbonate-Activated Nanofluidic Diode Based on a Single Nanochannel[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(46): 13664-13668.
- [13] Tian D, Zhang X, Tian Y, et al. Photo-induced water-oil separation based on switchable superhydrophobicity-superhydrophilicity and underwater superoleophobicity of the aligned ZnO nanorod array-coated mesh films[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19652-19657.
- [14] Wang B, Liang W, Guo Z, et al. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(1): 336

- [15] Furmidge C. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention[J]. *Journal of Colloid Science*, 1962, 17(4): 309-324.
- [16] Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [17] Murase H, Fujibayashi T. Characterization of molecular interfaces in hydrophobic systems[J]. *Progress in organic coatings*, 1997, 31(1): 97-104.
- [18] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [19] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [20] Johnson Jr R E, Dettre R H. Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface[J]. *The journal of physical chemistry*, 1964, 68(7): 1744-1750.
- [21] Huang J, Huang Y, He C, et al. Synthesis and characterization of photoresponsive POSS-based polymers and their switchable water and oil wettability on cotton fabric[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(121): 100339-100346.
- [22] Zhou Y-N, Li J-J, Zhang Q, et al. A Novel Fluorinated Polymeric Product for Photoreversibly Switchable Hydrophobic Surface[J]. *Aiche Journal*, 2014, 60(12): 4211-4221.
- [23] Wang S, Liu K, Yao X, et al. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [24] Yong J, Chen F, Yang Q, et al. Photoinduced switchable underwater superoleophobicity-superoleophilicity on laser modified titanium surfaces[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 10703-10709.
- [25] Li J, Sun Q, Han S, et al. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 87: 155-160.
- [26] 孙亚斌, 丁小斌, 郑朝晖. 智能表面[J]. *化学通报*, 2006, 69(4): 252-260.
- [27] Lv Y, Cao Y, Svec F, et al. Porous polymer-based monolithic layers enabling pH triggered switching between superhydrophobic and superhydrophilic properties[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(89): 13809-13812.
- [28] Zhu H, Chen D, Li N, et al. Graphene Foam with Switchable Oil Wettability for Oil and Organic Solvents Recovery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 597-605.
- [29] Wu J D, Jiang Y L, Jiang D J, et al. The fabrication of pH-responsive polymeric layer with switchable surface wettability on cotton fabric for oil/water separation[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 384-387.
- [30] Nagappan S, Lee D B, Seo D J, et al. Superhydrophobic mesoporous material as a pH-sensitive organic dye adsorbent[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22: 288-295.
- [31] Li J-J, Zhou Y-N, Luo Z-H. Smart Fiber Membrane for pH-Induced Oil/Water Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(35): 19643-19650.
- [32] Chen T-H, Chuang Y-J, Chieng C-C, et al. A wettability switchable surface by microscale surface morphology change[J]. *Journal of micromechanics and microengineering*, 2007, 17(3): 489.
- [33] Lahann J, Mitragotri S, Tran T-N, et al. A reversibly switching surface[J]. *Science*, 2003, 299(5605): 371-374.
- [34] Pranzetti A, Mieszkina S, Iqbal P, et al. An Electrically Reversible Switchable Surface to Control and Study Early Bacterial Adhesion Dynamics in Real-Time[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2181-2185.



- [35] Xu L, Chen S, Lu X, et al. Electrochemically Tunable Cell Adsorption on a Transparent and Adhesion-Switchable Superhydrophobic Polythiophene Film[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(12): 1205-1210.
- [36] Liao J, Zhu Y, Zhou Z, et al. Reversibly Controlling Preferential Protein Adsorption on Bone Implants by Using an Applied Weak Potential as a Switch[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(48): 13068-13072.
- [37] Casado-Montenegro J, Mas-Torrent M, Oton F, et al. Electrochemical and chemical tuning of the surface wettability of tetrathiafulvalene self-assembled monolayers[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(73): 8084-8086.
- [38] Lin X, Lu F, Chen Y, et al. Electricity-induced switchable wettability and controllable water permeation based on 3D copper foam[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(90): 16237-16240.
- [39] Sun T, Wang G, Feng L, et al. Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(3): 357-360.
- [40] Ganesh V A, Ranganath A S, Sridhar R, et al. Cellulose Acetate-Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Functional Surfaces with Temperature-Triggered Switchable Wettability[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(14): 1368-1373.
- [41] Wang Y, Lai C, Hu H, et al. Temperature-responsive nanofibers for controllable oil/water separation[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(63): 51078-51085.
- [42] Liu H, Zhang X, Wang S, et al. Thermoresponsive Materials: Underwater Thermoresponsive Surface with Switchable Oil-Wettability between Superoleophobicity and Superoleophilicity[J]. *Small*, 2015, 11(27): 3337-3337.
- [43] Davis R L, Register R A. Coatings with Thermally Switchable Surface Energy Produced from Poly(ethylene oxide)-poly(dimethylsiloxane) Block Copolymer Films[J]. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, 2016, 54(2): 135-140.
- [44] Gao Z, Zhai X, Wang C. Facile transformation of superhydrophobicity to hydrophilicity by silica/poly(epsilon-caprolactone) composite film[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 209-214.
- [45] Jessop P G, Mercer S M, Heldebrant D J. CO<sub>2</sub>-triggered switchable solvents, surfactants, and other materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6): 7240-7253.
- [46] 冯岸超, 闫强, 袁金颖. CO<sub>2</sub> 刺激响应聚合物[J]. *化学进展*, 2012, (10): 1995-2003.
- [47] Jiang H, Wang E, Wang J. Gas-breathing polymer film for constructing switchable ionic diodes[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(45): 35622-35630.
- [48] Li N, Thia L, Wang X. A CO<sub>2</sub>-responsive surface with an amidine-terminated self-assembled monolayer for stimuli-induced selective adsorption[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(30): 4003-4006.
- [49] Che H, Huo M, Peng L, et al. CO<sub>2</sub>-Responsive Nanofibrous Membranes with Switchable Oil/Water Wettability[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(31): 8934-8938.
- [50] Zhu Y, Feng L, Xia F, et al. Chemical Dual - Responsive Wettability of Superhydrophobic PANI - P AN Coaxial Nanofibers[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2007, 28(10): 1135-1141.
- [51] Cao Y, Liu N, Fu C, et al. Thermo and pH dual-responsive materials for controllable oil/water separation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6(3): 2026-2030.